

stimmten Farbton eine recht befriedigende Übereinstimmung erzielt wurde, ergab sich das Äquivalentvolumen zu 99,92 l. Die Indikator-korrektur betrug in diesem Falle 0,99 ccm. Ohne Indikator-korrektur ergibt sich das Äquivalentvolumen zu 102,09. Dieser Wert weicht somit von dem mit Indikator-korrektur ermittelten Wert um 2,17 % ab. In diesem Falle herrscht bezüglich der Größe der Indikator-korrektur eine gewisse Unsicherheit; denn sie hängt davon ab, ob und wie lange in die Natriumchloridlösung Kohlendioxyd eingeleitet wird. Der angenommene Wert dürfte, wie durch besondere Versuche festgestellt worden ist, den vorliegenden Umständen ziemlich nahe entsprechen. Vergleicht man den so ermittelten Wert des Äquivalentvolumens der $\frac{1}{100}$ norm. Lösung mit dem unter Berücksichtigung des Verdünnungsverhältnisses berechneten Äquivalentvolumen (99,67), so ergibt sich ein Unterschied von 0,25 %. Dieses Ergebnis kann in Anbetracht der Schwierigkeiten beim Arbeiten mit $\frac{1}{100}$ norm. Lösungen als durchaus befriedigend angesehen werden. Die Abweichung des ohne Berücksichtigung des Indikatorfehlers berechneten Wertes gegenüber dem theoretischen Wert ist dagegen achtmal so groß.

Es liegt nahe, gegen das Arbeiten mit einer Indikator-korrektur den Einwand zu machen, daß es zu umständlich und zu schwierig

Bleichen früher, jetzt und in der Zukunft.

Von G. BRAAM, Hamburg.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg in der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen.

(Eingeg. 14./7. 1922.)

Die älteste Methode des Bleichens ist die auf dem Rasen, wobei die Sonnenstrahlen und der Sauerstoff aus der Luft den Bleichprozeß vollziehen. Diese Methode wurde ausschließlich bis ins 18. Jahrhundert angewandt, und da die Neuanfertigung von Wäschestücken und der Verbrauch derselben verhältnismäßig klein waren, kam man mit diesem Verfahren sehr gut aus, und es gilt bis jetzt als das beste. Es erforderte aber viel Zeit, Platz und Arbeitskraft. Diese Methode wird jetzt noch vereinzelt auf dem Lande angewandt, wo man noch über Rasen verfügt.

Die Zunahme der Bevölkerung und der entsprechend vermehrte Verbrauch an Wäsche waren die Ursache, daß die chemische Wissenschaft sich mit dem Bleichprozeß zu beschäftigen anfang. Eine kurze Zeit versuchte man mit schwefeliger Säure auszukommen, doch wurde diese nach der Entdeckung des Chlors im Jahre 1774 verdrängt. Da

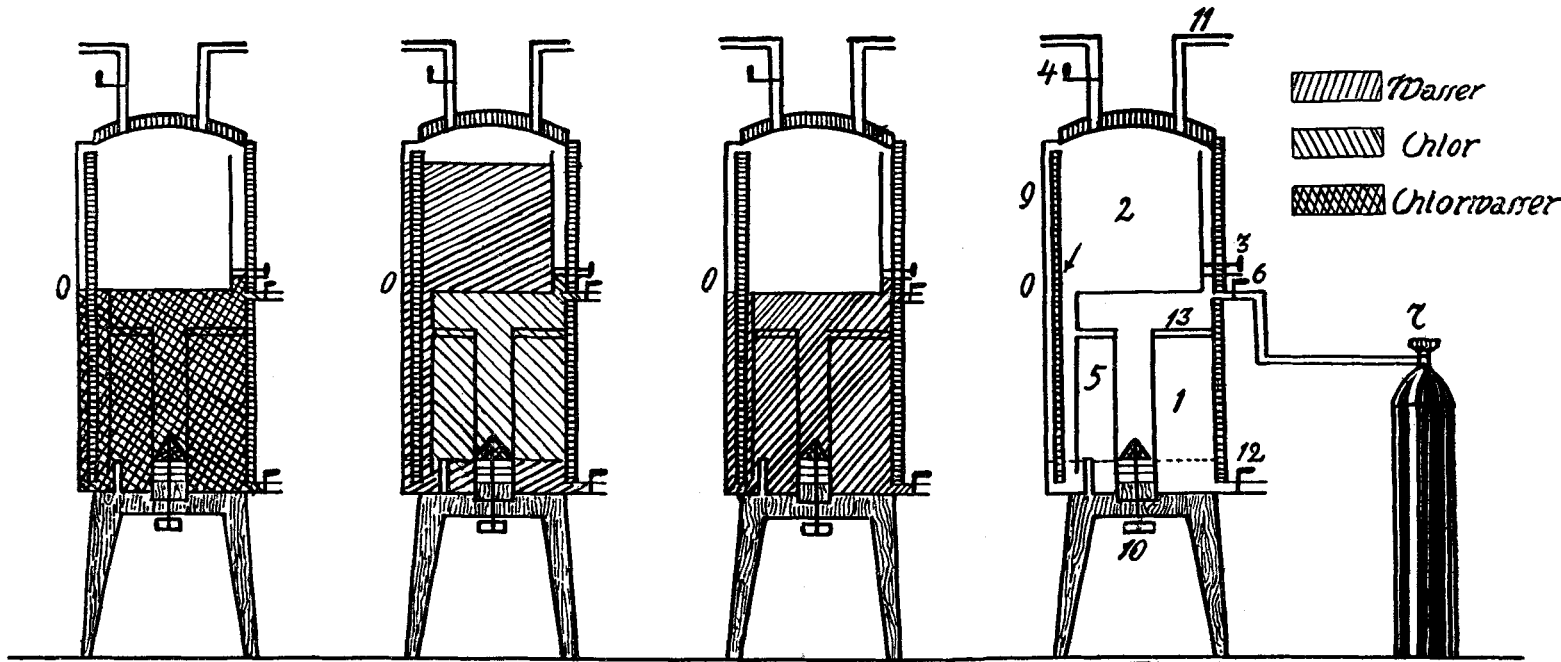


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

sei, als daß es von nicht wissenschaftlich geschultem Personal ausgeführt werden könnte. Demgegenüber mag hervorgehoben werden, daß es, wie schon gesagt wurde, nicht notwendig ist, die Indikator-korrektur jedesmal neu zu bestimmen. Das wäre nur der Fall bei Titrationen, die mit ganz besonderer Genauigkeit — auf ein bis zwei Zehntel Prozent — ausgeführt werden müssen. Die Ansicht, daß die Arbeitsweise zu schwierig sei, findet wohl hauptsächlich in einem übertriebenen Hang am Bestehenden ihre Stütze. Es wird nach meinem Dafürhalten denen, die maßanalytische Bestimmungen auszuführen oder zu beaufsichtigen haben, gewiß nicht schädlich sein, wenn sie genötigt sind, diese Arbeitsweise und die ihr zugrundeliegende Auffassung sich zu eigen zu machen.

Ich beschränke mich hier darauf, die Arbeitsweise mit einer Indikator-korrektur lediglich für die Neutralisationsmethoden zu behandeln. Der Grund liegt sehr nahe. Daß die im 1. Teil meines Vortrages behandelten Abweichungen gerade bei den Säuren und Basen, die mit Ursubstanzen unter Anwendung von Indikatoren eingestellt werden müssen, so groß sind, hat nach meinem Dafürhalten den Grund, daß bei diesen Titrationen am ehesten unbewußt methodische Fehler begangen werden, was auf mangelnder Beherrschung der theoretischen Grundlagen beruhen dürfte. Ich glaube, gezeigt zu haben, daß die bestehenden Schwierigkeiten leicht beseitigt werden können. Auf dem Gebiet der Oxydometrie und der Jodometrie sind die methodischen Titrierfehler, die mit der Erkennung des Endpunktes der Titrationen in Beziehung stehen, erheblich kleiner. Über diese Fragen und besonders über die Ermittlung der Korrekturen, die bei den fällungsanalytischen Methoden anzubringen sind, wird in einiger Zeit nach Abschluß der bereits begonnenen Arbeiten eine eingehende Mitteilung erfolgen.

Ich möchte diese Mitteilung nicht abschließen, ohne meinen Mitarbeitern, den Herren Adolf Richter und Karl Otto Schmitt und meiner Assistentin, Fräulein Margarete Rautert, für ihre ausgezeichnete Mitwirkung an den besprochenen Versuchen auch öffentlich meinen Dank auszusprechen. [A. 194.]

dieses gasförmige Chlor ohne weiteres nicht zum Bleichen zu gebrauchen war, suchten die Chemiker nach einem Mittel, es in leicht abspaltbarer Form zu binden. Berthollet war es, welcher die erste Bleichflüssigkeit herstellte, indem er Chlor in Kalilauge leitete, während Tennant im Jahre 1798 Kalkbrei dazu verwandte. Ein Jahr später stellte Tennant fest, daß auch Kalkhydrat Chlorgas absorbiert, wodurch die Chlorkalkindustrie entstand.

Obgleich Chlorkalklösungen gute Bleichresultate aufweisen, mußte man bald feststellen, daß Chlorkalk unter Umständen die Faser stark angreift, und zwar nicht so sehr durch das Chlor als durch den Kalk. Deshalb mußte man Vorkehrungen treffen, die Chlorkalklösungen besser zu filtrieren. Trotz größerer Filteranlagen erreichte man aber nicht, daß alle Kalkteile zurückblieben, so daß hiermit das Übel nicht behoben war. Ferner ist zu erwähnen, daß bei der Bereitung von Chlorkalklösungen nur ein Teil des Chlors zur Geltung kommt. Welche Mengen Kalk und wieviel Arbeitskraft, Emballage und Transportmaterial werden benötigt zur Herstellung von Chlorkalk? Welche Schwierigkeiten bietet der Kalk als Abfallprodukt den Bleichereien? Manchmal wissen diese gar nicht wohin damit und werfen den Kalk einfach in die in der Umgebung befindlichen Kanäle, welche den Tieren als Trinkwasser dienen sollen.

Aus dem Vorstehenden wird es klar, daß man danach streben mußte, ein Bleichwasser, unabhängig vom Kalk, herzustellen. Daher die elektrolytischen Einrichtungen, die den Bleichereien zum Selbstherstellen von Bleichwasser angeboten wurden. Auch diese Einrichtungen, die sehr kostbar in der Anschaffung und im Betriebe sind, befriedigten nicht vollkommen. Wenn sie von Arbeitern bedient werden müssen, kommen oft Betriebsstörungen vor. Nach Prüfung des Bleichwassers stellt sich dann heraus, daß dasselbe keine Bleichkraft besitzt, sondern nur Salzwasser ist.

Als während des Krieges überhaupt keine richtigen Bleichmittel zu erhalten waren, behelfen sich die größeren Betriebe dadurch, daß sie selbst aus Braunstein und Salzsäure Chlorgas herstellten. Dieses wurde in eine schwache Lösung von Natronlauge geleitet, wodurch das alte Eau de Javelle entstand. Obgleich die Herstellung von diesem

Bleichwasser viel Mühe und Geld kostete und sehr nachteilig für die Gesundheit der mit der Herstellung beschäftigten Arbeiterschaft war, erreichte man doch den Vorteil, daß die mit dieser Flüssigkeit gebleichten Stoffe eine bedeutend längere Lebensdauer hatten.

Auch Ozonanlagen wurden eingerichtet. Indessen sind sie sehr kostspielig und kommen nur für wirklich große Betriebe in Frage, wo Geld keine Rolle spielt und eine studierte Kraft angestellt werden kann. Und was die bleichende Wirkung anbetrifft, so ist diese genau so wie bei Chlorgas.

All diese Bedenken, welche sich gegen die bis jetzt angewandten Methoden erheben, haben mich, da ich selbst Bleichindustrieller bin, überzeugt, daß das einfachste und billigste Bleichverfahren nur bei Verwendung von einem Bleichwasser, hergestellt aus Wasser vermischt mit Chlorgas, zu erreichen ist. Dieser Gedanke hat mich auf die Idee gebracht, eine Maschine zu konstruieren, mit welcher man ein solches Bleichwasser von vorher genau bestimmter Konzentration und ohne jeglichen Gasverlust erzeugen kann. Jeder Betrieb ist nun in der Lage, das benötigte Chlorwasser selbst, je nach Bedarf, ohne Mühe in einigen Minuten sofort gebrauchsfertig herzustellen, und zwar absolut frei von schädlichen Bestandteilen. Das erzeugte Bleichwasser stellt sich sehr billig, ebenso die Maschine, welche sich durch die erzielten Ersparnisse bald amortisiert.

Der Apparat liefert je nach der Temperatur des Wassers die folgenden Konzentrationen:

bei 0° C	13,8 g Chlor per Liter
" 10° C	9,6 g " " "
" 15° C	8,1 g " " "
" 20° C	6,4 g " " "

also immer genügend, um alle Stoffe zu bleichen. Nach diesem System, welches in den meisten Staaten patentiert ist, stelle ich mir das Bleichen in der Zukunft vor.

Die Einzelheiten sind aus den umstehenden Figuren ersichtlich. Der Apparat ist aus säurefestem Ton hergestellt. Das unten eingebaute Drehwerk besteht aus Hartgummi.

Zu Fig. 1 wird angenommen, daß sämtliche Hähne geschlossen sind. Um den unteren Behälter mit Wasser zu füllen, wird zuerst Hahn 3 geöffnet und dann Hahn 4. Das Wasser fließt dann durch Behälter 2 und Rohr 5 in das Absorptionsgefäß 1. Sobald das Wasser bis zum Nullpunkt des Wasserstandrohres 9 gestiegen ist, schließt man den Wasserhahn 4, und das Absorptionsgefäß ist gefüllt. Die Rohrleitung 11 dient nur zur Luftabfuhr und Luftzufuhr. Nun schließt man Hahn 3 wieder. Jetzt muß Gas eingeführt werden. Man öffnet zunächst Hahn 6 und dann das Ventil 7 der Chlorflasche. Das Wasser wird aus dem Absorptionsgefäß 1 durch Rohr 5 nach dem Behälter 2 verdrängt. Soviel Liter Gas eingeführt werden, ebensoviel Liter Wasser werden verdrängt. Die Wasserverdrängung kann man am Wasserstandrohr 9 feststellen. Während der Verdrängung sieht man dann am Wasserstandrohr, daß unten das Wasser fällt, während es im oberen Gefäß steigt. Da festgestellt ist, daß 1 l Chlorgas 3 g wiegt, und man nach Belieben das Wasser verdrängen kann, weiß man also wieviel Gramm Chlorgas in die Maschine geleitet wurde, und wieviel Gramm Chlorgas das Wasser nach der Absorption enthalten soll. Das Wasserstandrohr des oberen Gefäßes ist dementsprechend eingeteilt. Hat man das ganze Wasser verdrängt, dann enthält die Lösung $2\frac{1}{2}$ g Chlorgas im Liter Wasser. Da das untere Gefäß etwas größer als das obere Gefäß ist, können bei einem Apparat von 50 l Inhalt nur 41,5 l Wasser verdrängt werden, so daß auch nur 41,5 l Gas eingeleitet werden können, gleich 125 g oder $2\frac{1}{2}$ g im Liter.

Um nun das Gas im Wasser absorbieren zu lassen, macht man folgendes: Die Rührvorrichtung 10 wird mittels Motors von etwa $\frac{1}{8}$ PS für einen Apparat von 50 l in Bewegung gesetzt, das Wasser wird im Absorptionsgefäß gegen den Boden des oberen Gefäßes geschleudert, vermischt sich dann mit dem Gas, und um eine intensive Mischung zu erzielen, ist eine Siebvorrichtung 13 angebracht, wodurch das Wasser wieder durch das Gas zurückfällt. In etwa einer Minute ist die Absorption vollendet.

Will man eine stärkere Konzentration haben, dann benutzt man dieselbe Flüssigkeit wieder, führt aufs neue Gas ein und absorbiert wie beschrieben. Dann hat man 5 g Chlor im Liter Wasser. Wiederholt man nochmals die Gaszufuhr und läßt wieder absorbieren, dann hat man $7\frac{1}{2}$ g Chlor im Liter. Hat das Wasser eine Temperatur von nicht mehr als etwa 10° C, dann kann man auf diese Weise eine Lösung von 10 g Chlor im Liter Wasser herstellen. Durch Hahn 12 kann man die Flüssigkeit abzapfen, wofür Hahn 3 wieder geöffnet werden muß. Falls alkalisch gebleicht werden muß, muß nach der Abzapfung ein wenig Natronlauge hinzugefügt werden.

Zeichnung 1 zeigt die Maschine leer.

2	"	"	"	mit Wasser gefüllt.
3	"	"	"	" " " " " " " " " " " "
4	"	"	"	und Gas gefüllt.
	"	"	"	der fertigen Flüssigkeit.

[A. 190.]

Über Brassidinsäureanhydrid und Anhydrisierungen mittels Phosgen.

Von D. HOLDE und K. SCHMIDT.

Vorläufige Mitteilung.

(Eingeg. 23./7. 1922.)

Nachdem der eine von uns zunächst in Gemeinschaft mit C. Wilk¹⁾ die Reindarstellung des Erukasäureanhydrids gezeigt hatte, war es Aufgabe der vorliegenden Arbeit, das isomere Brassidinsäureanhydrid ($C_{22}H_{41}O_3$) rein darzustellen, welches Reimer und Will²⁾ vor 36 Jahren als eine bei 28–29° schmelzende, in Alkohol unlösliche, uns nach Schmelzpunkt³⁾ und Alkohollöslichkeit stark unrein erscheinende Verbindung durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brassidinsäure gewonnen hatten. Offenbar ist diese von den genannten Autoren auch bei der Gewinnung des Erukasäureanhydrids benutzte Methode ungeeigneter als die von uns angewendete, für wissenschaftliche Zwecke in der von uns benutzten Ausführungsform geeigneter erscheinende Albitzkysche Methode der Anhydrisierung der höheren Fettsäuren mittels Essigsäureanhydrid.

Wir gingen von dem nach letzterer Methode aus Kahlbaumscher reiner Erukasäure gewonnenen Erukasäureanhydrid aus, das wir so in fast theoretischer Rohausbeute (99,15%) und 94,1% Reinausbeute erhielten und durch salpetrige Säure in das isomere Brassidinsäureanhydrid umlagerten.

Der neue Körper schmolz bei 64°, hatte die theoretischen Verseifungsäquivalente und Jodzahl, zeigte die bei den früheren Untersuchungen für andere höhere Anhydride festgestellte hälftige Umsetzung bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ normal alkoholischem Kali, die der Theorie entsprechende Molekularrefraktion und das spezifische Gewicht 0,835 bei 70° (Wasser 4° C). In Alkohol war der Körper zwar schwer löslich, aber doch nicht unlöslich und kristallisierte daraus in Nadelchen, aus Petroläther und Äther in rhombischen Plättchen.

Auch die von uns durch Umlagerung von Erukasäure mit salpetriger Säure dargestellte Brassidinsäure ergab die theoretische Molekularrefraktion und nach Hanus die genaue Jodzahl 74,8 (Theorie 75,14) bei etwas wechselnden Jodüberschüssen, so daß sich auch hier wiederum wie beim Anhydrid diese Jodzahlbestimmung als brauchbar für die Fettanalyse erwies. Aus Erukasäureäthylester, der bei 2–3° schmolz⁴⁾ und das theoretische Verseifungsäquivalent zeigte, wurde durch salpetrige Säure der isomere Brassidinsäureester vom Schmelzpunkt 30–30,5° und $n_{D,20} = 1,4587$ in schönen sechseckigen Blättchen erhalten.

Schließlich wurden noch unter Berücksichtigung der Waldenschen Anregung⁵⁾ die Leitfähigkeiten der Erukasäure und der Brassidinsäure sowie ihrer Anhydride in nahezu gleichen Verdünnungen in Aceton und in Pyridin ermittelt, wobei sich wie für Ölsäure und deren Anhydrid unter ähnlichen Bedingungen keine nennenswerten Unterschiede zwischen der Leitfähigkeit der Säuren und ihrer entsprechenden Anhydride ergaben. Nur Brassidinsäure und deren Anhydrid erhöhten überhaupt die Leitfähigkeiten der Lösungsmittel um etwa eine halbe Größenordnung. Die Gründe dieser scheinbaren Anomalie sollen noch geprüft werden. In Acetonitril waren die Anhydride kaum, die Säuren sehr schwer löslich, weshalb dieses Lösungsmittel für den Vergleich der Leitfähigkeiten wenig geeignet schien.

Wir haben auch bei Tranfettsäuren aus Medizinallebertran zum ersten Male versucht, durch die in der Industrie benutzte Einwirkung von Phosgen auf die fettsäuren Alkalisalze⁶⁾, und zwar auf Vorschlag von K. Stephan in benzolischer Aufschlammung⁷⁾ unter Rühren die Anhydride dieser Säuren zu gewinnen, um deren therapeutische Eigenschaften (gegen Rachitis, ihre Resorbierbarkeit) und ihr sonstiges Verhalten kennenzulernen. Die Anhydride waren salbenartige, also höher als die entsprechenden Glyceride und Säuren schmelzende Produkte, hatten den spezifischen Tran geruch, zeigten aber einen Chlorgehalt, der offenbar von einem Chlorgehalt des Phosgens oder von letzterem selbst herrührte, das auf die im Tran in kleinen Mengen enthaltenen Oxyssäuren eingewirkt haben dürfte.

In einem Falle gelang es auch, die bisher noch nicht genügend geklärten Ursachen der Unterschiede, welche sich bekanntlich in der Säure- und Verseifungszahl von Fettsäuren aus fetten Ölen zeigen, und zwar bei den Fettsäuren des vorliegenden Trans, ziemlich aufzuklären. Es zeigte sich nämlich, daß die von uns durch Sodalösung aus den Fettsäuren abgetrennten Neutralkörper, welche sich scheinbar

¹⁾ Diese Ztschr. 35, 105, 186 u. 289 [1922].

²⁾ Ber. 19, 3325 [1886].

³⁾ Da Brassidinsäure bereits bei 60–60,5° schmilzt, und nach den bisherigen neueren Arbeiten die Anhydride der höheren Fettsäuren stets höher schmelzen als die zugehörigen Säuren, mußte der Schmelzpunkt 28–29° unbedingt unrichtig sein.

⁴⁾ Reimer u. Will geben keinen Schmelzpunkt des bei Zimmerwärme flüssigen Esters an.

⁵⁾ Chem. Ztg. 45, Nr. 154 [1921].

⁶⁾ Hentschel, Ber. 17, 1285 [1884]; Hofmann u. Shoetensack, Ber. 17, 623 [1889] und D.R.P. 29669; Beatty, D.R.P. 290702; Hofmann, diese Ztschr. 21, 1886 [1908].

⁷⁾ Ohne Lösungsmittel hatten frühere Versuche nach dieser Methode kein gutes Produkt bei anderen Fettsäuren ergeben.